



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 196 27 504 C 1**

⑤1 Int. Cl. 8:
H 01 M 8/12
C 23 C 4/10
B 41 M 1/12

②1 Aktenzeichen: 196 27 504.0-45
②2 Anmeldetag: 8. 7. 96
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 10. 97

DE 196 27 504 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 **Patentinhaber:**
Siemens AG, 80333 München, DE

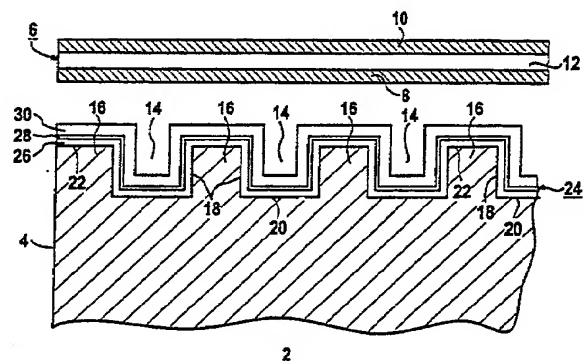
⑦2 **Erfinder:**
Schmidt, Harald, Dr., 91058 Erlangen, DE; Brückner,
Belinda, 90518 Altdorf, DE

⑤6 **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:**

DE 41 22 942 C1
DE 27 47 467 B1
DE 1 95 14 164 A1
DE 44 36 456 A1
DE 44 22 624 A1
DE 42 35 514 A1
WO 94 11 913 A1

⑤4 **Verbundleiterplatte und Verwendung einer Verbundleiterplatte für einen
Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel**

⑤7 Bei der vorliegenden Verbundleiterplatte (4) für einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, die aus einer Chrombasislagierung besteht, ist zumindest ein Teil der Oberfläche (18, 20, 22) mit einer Kontaktschicht (24) beschichtet, die eine untere oxidische Lage (26), eine mittlere keramische Lage (28) und eine obere keramische Lage (30) umfaßt, wobei die mittlere keramische Lage (28) eine kleinere Porosität als die obere keramische Lage (30) aufweist. Durch diese Maßnahme wird ein langzeitstabiler Kontakt zwischen der Verbundleiterplatte (4) und der Elektrolyt-Elektroden-Einheit (6) gewährleistet.



DE 196 27 504 C 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Verbundleiterplatte und auf eine Verwendung einer Verbundleiterplatte in einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel.

Verbundleiterplatten werden unter anderem in Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapeln eingesetzt. Bei einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel aus Hochtemperatur-Brennstoffzellen, in der Fachliteratur wird ein Brennstoffzellenstapel auch "Stack" genannt, liegen unter einer oberen Verbundleiterplatte, welche den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel abdeckt, der Reihenfolge nach eine Kontaktschicht, ein Elektrolyt-Elektroden-Element, eine weitere Verbundleiterplatte usw. aufeinander.

Das Elektrolyt-Elektroden-Element umfaßt dabei zwei Elektroden und einen zwischen den beiden Elektroden angeordneten Festelektrolyten. Die Verbundleiterplatten innerhalb des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels sind als bipolare Platten ausgeführt. Diese sind im Gegensatz zu der jeweils am Ende des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels angeordneten Verbundleiterplatten auf beiden Seiten mit gasführenden Kanälen für die Versorgung der Festelektrolyt-Elektroden-Elemente mit jeweils einem Betriebsmittel, z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff, versehen.

Dabei bilden jeweils ein zwischen den benachbarten Verbundleiterplatten liegendes Elektrolyt-Elektroden-Element, mit den beidseitig am Elektrolyt-Elektroden-Element unmittelbar anliegenden Kontaktschichten, und den an den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Verbundleiterplatten zusammen eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Dieser und weitere Typen von Brennstoffzellenmodulen sind beispielsweise aus dem "Fuel Cell Handbook" von A. J. Appleby und S. R. Foulkes, 1989, Seiten 440 bis 454, bekannt.

Aus der Offenlegungsschrift WO 94/11913 ist weiterhin bekannt, daß beim Zusammenbau eines Brennstoffzellenstapels zwischen den Verbundleiterplatten und den Elektroden sogenannte Funktionsschichten eingefügt werden.

Als Material für die Kontaktschicht, d. h. diejenige Schicht, welche zwischen der Elektrode und der Verbundleiterplatte angeordnet ist, wurde zum Beispiel auf der Sauerstoff führenden Seite unter anderem bisher LaCoO_3 verwendet. LaCoO_3 hat im Gegensatz zu anderen getesteten keramischen Materialien, wie z. B. den Manganaten, eine höhere intrinsische Leitfähigkeit. Außerdem wurde die Bildung einer Reaktionsschicht zwischen der Verbundleiterplatte und der LaCoO_3 -Kontaktschicht aus CoCrO_4 beobachtet, die den elektrischen Kontakt verbessert.

Das LaCoO_3 wurde als Pulver hergestellt und anschließend als Spritzsuspension mittels Naßpulverspritzen oder als Siebdruckpaste durch Siebdrucken auf die Verbundleiterplatte aufgetragen. Die Haftung der Schicht und damit der elektrische Kontaktwiderstand war hierbei im erheblichen Maß von der Pulverbeschaffenheit abhängig, wie beispielsweise vom mittleren Teilchendurchmesser und der spezifischen Oberflächenbeschaffenheit. Der geforderte elektrische Kontaktwiderstand von $10 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ konnte nur mit einem LaCoO_3 -Pulver erzielt werden. Der anfänglich niedrige elektrische Kontaktwiderstand stieg jedoch bei einer Versuchstemperatur von 950°C , welche der Betriebstemperatur eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels entspricht, mit zunehmender Versuchsdauer an. Dies ist auf eine Versinterung der Kontaktschicht zu-

rückzuführen, die bewirkt, daß die Kontaktschicht partiell von der Verbundleiterplatte abreißt.

Außerdem erweist sich als Problem, daß sich die LaCoO_3 -Kontaktschicht nach dem Abkühlen häufig von der Verbundleiterplatte ablöst. Dieses Problem ist auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Verbundleiterplatte und der LaCoO_3 -Kontaktschicht zurückzuführen.

Messungen des elektrischen Kontaktwiderstandes nach einer Thermischen Zyklisierung, d. h. mit anderen Worten einem periodischen Aufheizen und Abkühlen, zeigten, daß der elektrische Kontaktwiderstand nach erneutem Aufheizen deutlich über dem ursprünglichen Anfangswert lag und somit die LaCoO_3 -Kontaktschicht nicht mehr den Anforderungen für den Einsatz in einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel genügt.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Verbundleiterplatte für einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel anzugeben, welche mit einer Kontaktschicht versehen ist, die einen langzeitstabilen elektrischen Kontakt zwischen der Kathode und der Verbundleiterplatte gewährleistet und die Herstellungskosten für den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel reduziert.

Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst mit einer Verbundleiterplatte für einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, die aus einer Chrombasislegierung besteht, bei der zumindest ein Teil der Oberfläche mit einer Kontaktschicht beschichtet ist, die eine untere oxidische Lage, eine mittlere keramische Lage und eine obere keramische Lage umfaßt, wobei die mittlere keramische Lage eine kleinere Porosität als die obere keramische Lage aufweist.

Mit dieser Kontaktschicht wird ein langzeitstabiler elektrischer Kontakt zwischen der Verbundleiterplatte und der Kathode erreicht. Wegen der vorherrschenden oxidierenden Atmosphäre zwischen Verbundleiterplatte und Kathode sind aus Korrosionsgründen keine wirtschaftlich akzeptablen Metalle einsetzbar. Deswegen werden hier keramische Lagen verwendet. Durch diese keramischen Lagen werden Fertigungsunebenheiten zwischen der Verbundleiterplatte und der siebgedruckten Kathode beim Lötvorgang ausgeglichen und ein großflächiger Kontakt zwischen Verbundleiterplatte und Kathode hergestellt.

Bei mehrfachen Ein- und Ausschaltvorgängen des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels, d. h. mit anderen Worten der thermischen Zyklisierbarkeit, und somit des ständigen Wechsels zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels, verändert sich der Zustand der Kontaktschicht nicht. Diese Langzeitstabilität des gesamten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels bezüglich seiner Kontaktschichten reduziert somit zugleich die Herstellungskosten des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels.

Vorzugsweise ist ein Steg, der zwei gasführende Kanäle voneinander trennt, an einer Stirnfläche mit der Schicht beschichtet.

In einer weiteren Ausgestaltung umfaßt die untere oxidische Schicht $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$ und weist eine Dicke von bis zu $30 \mu\text{m}$ auf. Diese oxidische Lage bewirkt eine gute Haftung der keramischen Lagen der Kontaktschicht auf der Verbundleiterplatte. Das Auftragen der oxidischen Lage kann mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren, wie Spritzverfahren, Sol-Gel-Beschichtung usw. durchgeführt werden. Am besten geeignet ist das Vakuumplasmaspritzen. Neben der Aufgabe als

Haftvermittler wirkt die oxidische Lage zugleich als Chromverdampfungsschutzschicht, was ein Verdampfen von Chromverbindungen aus der Verbundleiterplatte verhindert.

Vorzugsweise umfaßt die mittlere und obere keramische Lage $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $0.1 \leq x \leq 0.2$.

Insbesondere umfaßt die mittlere- und obere keramische Lage LaCoO_3 . Bei einer Untersuchung dieser Keramik hat sich ergeben, daß der elektrische Kontaktwiderstand zwischen Verbundleiterplatte und Kathode bei einer Betriebstemperatur von 950°C über eine Versuchszeit von ca. 350 Stunden nicht ansteigt. Auch eine mehrmalige thermische Zyklisierung zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels führt zu keinem Wiederanstieg des elektrischen Kontaktwiderstandes zwischen Verbundleiterplatte und Kathode. Außerdem werden keine Veränderungen in der Materialbeschaffenheit, wie beispielsweise Risse, beobachtet.

In einer weiteren Ausgestaltung weist die mittlere keramische Lage eine Dicke von 5 bis 10 μm auf.

Vorzugsweise weist die obere keramische Lage eine Dicke zwischen 70 und 90 μm auf.

Insbesondere werden die keramischen Lagen durch Naßpulverspritzen oder durch ein Siebdruckverfahren erzeugt.

Vorzugsweise wird zum Erzeugen der mittleren keramischen Lage ein Pulver mit einem Durchmesser der Pulverkörner von kleiner 3 μm verwendet. Durch diese Wahl des Durchmessers der Pulverkörner wird eine ausreichende Sinteraktivität des Pulvers gewährleistet, um bei der Inbetriebnahme des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels eine Versinterung der mittleren keramischen Lage mit der unteren oxidischen Lage zu erreichen. Da diese mittlere keramische Lage keine ausreichende Verformbarkeit gewährleistet, wird diese nur in einer Dicke von 5 bis 10 μm erzeugt.

Vorzugsweise wird zum Erzeugen der oberen keramischen Lage ein Pulver mit einem Durchmesser der Pulverkörner von wenigstens 3 μm verwendet. Die höhere Porosität und die geringere Sinteraktivität in dieser oberen keramischen Lage im Vergleich zur mittleren keramischen Lage gewährleistet die erforderliche Verformbarkeit beim Fügezyklus, d. h. beim Zusammenfügen des Elektrolyt-Elektroden-Elements mit der Verbundleiterplatte.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen wiedergegeben.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird auf das Ausführungsbeispiel der Zeichnung verwiesen, in deren einziger Figur ein Ausschnitt eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels mit einer Verbundleiterplatte schematisch dargestellt ist.

Gemäß der Figur umfaßt ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel 2 eine Verbundleiterplatte 4 und ein Elektrolyt-Elektroden-Element 6. Das Elektrolyt-Elektroden-Element 6 umfaßt eine Kathode 8 und eine Anode 10, wobei zwischen den beiden Elektroden 8, 10 ein Festelektrolyt 12 angeordnet ist.

Auf der Oberseite der Verbundleiterplatte 4, wobei die Verbundleiterplatte 4 aus einer Chrombasislegierung besteht, sind gasführende Kanäle 14 parallel angeordnet. Die gasführenden Kanäle 14 sind jeweils durch Stege 16 voneinander getrennt. Ist die Verbundleiterplatte 4 als bipolare Platte ausgeführt, d. h. mit anderen Worten, daß die Verbundleiterplatte 4 innerhalb des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2 angeordnet, so ist die nicht näher dargestellte Unterseite der Ver-

bundleiterplatte 4 in gleicher Weise wie die Oberseite strukturiert.

Über die gasführenden Kanäle 14 wird die Kathode 8 des Elektrolyt-Elektroden-Elements 6 mit einem Betriebsmittel, beispielsweise Sauerstoff, versorgt. Über die Stege 16 wird eine elektrisch leitende Verbindung mit der Kathode 8 des Elektrolyt-Elektroden-Elements 6 erreicht.

Die der Kathode 8 des Elektrolyt-Elektroden-Elements 6 zugewandte Oberfläche 18, 20, 22 der Verbundleiterplatte 4 umfaßt demzufolge die Seitenflächen 18 und die Grundflächen 20 der gasführenden Kanäle 14 und die Stirnflächen 22 der Stege 16. Die Seitenflächen 18 der gasführenden Kanäle 14 sind somit zugleich die Seitenflächen 18 der Stege 16.

Die Oberfläche 18, 20, 22 der Verbundleiterplatte 4 ist mit einer Kontaktschicht 24 beschichtet, die eine untere oxidische Lage 26, eine mittlere keramische Lage 28 und eine obere keramische Lage 30 umfaßt, wobei die mittlere keramische Lage 28 eine kleinere Porosität als die obere keramische Lage 30 aufweist.

Die untere oxidische Lage 26 umfaßt $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ oder $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ und weist eine Dicke von bis zu 30 μm auf. Sie wird bevorzugt durch Vakuumplasmaspritzen erzeugt. Die oxidische Lage 26 wirkt als Haftvermittler zwischen der mittleren keramischen Lage 28 und der Verbundleiterplatte 4. Zugleich verhindert die oxidische Lage 26 ein Verdampfen von Chromverbindungen aus der Verbundleiterplatte 4.

Die mittlere 28 und obere keramische Lage 30 umfassen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $0.1 \leq x \leq 0.2$ oder LaCoO_3 . Dabei weist die mittlere keramische Lage 28 eine Dicke von 5 bis 10 μm auf, wobei die obere keramische Lage 30 eine Dicke zwischen 70 und 90 μm aufweist.

Aufgrund der geringen Sinteraktivität der zu verwendenden Materialien im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien, wie z. B. LaCoO_3 , ist es effektiver, zwei keramische Lagen 28, 30 mit einer unterschiedlichen Porosität zu verwenden.

Die mittlere keramische Lage 28 mit der kleineren Porosität hat die Funktion bei der Inbetriebnahme des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2 fest mit der oxidischen Lage 26 zu versintern, währenddessen die geforderten mechanischen Eigenschaften, wie z. B. gute Verformbarkeit der Kontaktschicht 24 beim Fügezyklus, durch die obere keramische Lage 30 mit der größeren Porosität erreicht wird.

Um die gute Sintereigenschaft der mittleren keramischen Lage 28 zu erreichen, d. h. mit anderen Worten eine gute Haftung der mittleren keramischen Lage 28 mit der oxidischen Lage 26 zu erreichen, muß das keramische Material für die mittlere keramische Lage 28 in Form eines Pulvers mit einem Durchmesser der Pulverkörner kleiner 3 μm verwendet werden. Nur in dieser feinpulvrigen Form ist eine Versinterung der mittleren keramischen Lage 28 mit der oxidischen Lage 26 möglich.

Für die obere keramische Lage 30 ist es ausreichend ein gröberes Pulver mit einem Durchmesser der Pulverkörner von wenigstens 3 μm zu verwenden. Dadurch wird eine leichte Verformbarkeit der Kontaktschicht 24 beim Fügezyklus erreicht.

Für die mittlere 28 und die obere keramische Lage 30 ist es besonders geeignet die keramischen Pulver in einem Naßpulverspritzen oder einem Siebdruckverfahren aufzutragen und damit die keramischen Lagen 28, 30 zu erzeugen.

Diese Verbundleiterplatten 4 sind somit besonders

für den Einbau in einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel 2 geeignet.

Durch die Kontaktschicht 24, die die verschiedenen Lagen 26, 28, 30 mit jeweils verschiedenen Funktionen umfaßt, werden die in der Aufgabenstellung geforderten Eigenschaften erfüllt, wie niedriger elektrischer Übergangswiderstand zwischen Verbundleiterplatte 4 und Kathode 8 des Elektrolyt-Elektroden-Elements 6, Verformbarkeit der Kontaktschicht 24 bei Inbetriebnahme des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2, sowie thermische Zyklrierbarkeit der Kontaktschicht 24 beim Ein- und Ausschalten des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2. Dadurch wird die Langzeitstabilität der Kontaktschicht 24 und damit des gesamten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2 verbessert, was zugleich zu einer Reduzierung der Herstellungskosten für den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel 2 führt.

Patentansprüche

1. Verbundleiterplatte (4) für einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, die aus einer Chrombasislegierung besteht, bei der zumindest ein Teil der Oberfläche (18, 20, 22) mit einer Kontaktschicht (24) beschichtet ist, die eine untere oxidische Lage (26), eine mittlere keramische Lage (28) und eine obere keramische Lage (30) umfaßt, wobei die mittlere keramische Lage (28) eine kleinere Porosität als die obere keramische Lage (30) aufweist.
2. Verbundleiterplatte (4) nach Anspruch 1, mit wenigstens einem gasführenden Kanal (14), der Seitenflächen (18) und eine Grundfläche (20) umfaßt, die mit der Kontaktschicht (24) beschichtet sind.
3. Verbundleiterplatte (4) nach Anspruch 1 oder 2, mit wenigstens zwei gasführenden Kanälen (14), die durch einen Steg (16) voneinander getrennt sind, der an einer Stirnfläche (22) mit der Kontaktschicht (24) beschichtet ist.
4. Verbundleiterplatte (4) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die untere oxidische Lage (26) $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CrO}_3$ umfaßt und eine Dicke von bis zu 30 μm aufweist.
5. Verbundleiterplatte (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die untere oxidische Lage (26) $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ umfaßt und eine Dicke von bis zu 30 μm aufweist.
6. Verbundleiterplatte (4) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die mittlere (28) und obere keramische Lage (30) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit $0.1 \leq x \leq 0.2$ umfaßt.
7. Verbundleiterplatte (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der die mittlere (28) und obere keramische Lage (30) LaCoO_3 umfaßt.
8. Verbundleiterplatte (4) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die mittlere keramische Lage (28) eine Dicke von 5 bis 10 μm aufweist.
9. Verbundleiterplatte (4) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die obere keramische Lage (30) eine Dicke zwischen 70 und 90 μm aufweist.
10. Verwendung der Verbundleiterplatte (4) nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel (2).

- Leerseite -

